

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-160557

(P2001-160557A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)IntCL'	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 L	21/316	H 01 L	21/316
	21/318		X
	27/04		B
	21/822		C
	27/108	27/10	6 2 1 C
			6 5 1

審査請求 未請求 請求項の数29 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-320000(P2000-320000)
(22)出願日 平成12年10月19日(2000.10.19)
(31)優先権主張番号 99P45316
(32)優先日 平成11年10月19日(1999.10.19)
(33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 390019839
三星電子株式会社
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416
(72)発明者 林載順
大韓民国ソウル特別市中浪区墨1洞122-
47番地 天地ビル-B01号
(72)発明者 金榮▲寛▼
大韓民国京畿道城南市盆唐区書▲けん▼洞
87番地 韓信アパート112棟1501号
(74)代理人 100072349
弁理士 八田幹雄(外4名)

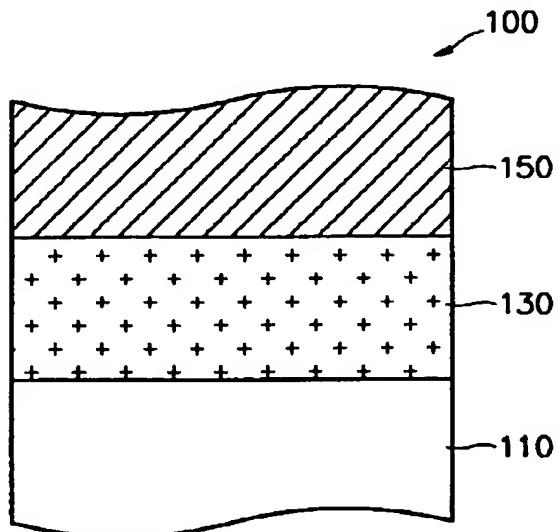
最終頁に続く

(54)【発明の名称】薄膜構造のための多重膜、これを用いたキャパシタ及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】薄膜構造のための多重膜、これを用いたキャパシタ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明は、相互作用パラメータが相異なる物質元素をそれぞれ含んでなる下部物質層及び上部物質層の界面に組成転移層が導入される多重膜を提供する。組成転移層は上部物質層をなす元素及び下部物質層をなす元素の両方を含んで、下部物質層上から上部物質層に至るまでの濃度勾配を持って、上部物質層に隣接する部分で上部物質層を構成する元素の濃度が相対的に大きい。このような下部物質層または上部物質層はアルミニウム、シリコン、ジルコニウム、セリウム、チタニウム、イットリウム、タンタルまたはニオビウムの酸化物または窒化物による。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 相異なる物質元素をそれぞれ含んでなる下部物質層及び上部物質層と、前記下部物質層及び前記上部物質層の界面に前記上部物質層をなす元素及び前記下部物質層をなす元素の両方を含んで導入されて、前記下部物質層上から前記上部物質層に至るまでの濃度勾配を持って、前記上部物質層に隣接する部分で前記上部物質層を構成する元素の濃度が相対的に大きい組成転移層と、
を含むことを特徴とする薄膜構造ための多重膜。

【請求項2】 前記下部物質層は、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、セリウム、チタニウム、イットリウム、タンタル及びニオビウムのうち何れか一種の酸化物または窒化物よりなることを特徴とする請求項1に記載の薄膜構造のための多重膜。

【請求項3】 前記上部物質層は、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、セリウム、チタニウム、イットリウム、タンタル及びニオビウムのうち何れか一種の酸化物または窒化物よりなることを特徴とする請求項1に記載の薄膜構造のための多重膜。

【請求項4】 前記下部物質層は酸化アルミニウム層であり、前記上部物質層は酸化チタニウム層であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜構造のための多重膜。

【請求項5】 前記組成転移層は、酸化チタニウム相及び酸化アルミニウム相が混合された固溶体よりなることを特徴とする請求項4に記載の薄膜構造のための多重膜。

【請求項6】 前記組成転移層は、前記酸化アルミニウム層上から前記酸化チタニウム層に至るまでの濃度勾配を持って、前記酸化チタニウム層に隣接する部分において前記酸化チタニウム相が相対的に大きい濃度で存在することを特徴とする請求項5に記載の薄膜構造のための多重膜。

【請求項7】 前記下部物質層、前記組成転移層及び前記上部物質層が順次積層されて繰り返されることを特徴とする請求項1に記載の薄膜構造のための多重膜。

【請求項8】 下部物質層上に組成転移層を形成する段階と、

前記組成転移層上に前記下部物質層に含まれる元素以外の少なくとも一つの物質元素を含む上部物質層を形成する段階とを含んで、

前記組成転移層は前記下部物質層及び前記上部物質層の界面に前記上部物質層をなす元素及び前記下部物質層をなす元素の両方を含んで導入されて前記下部物質層上から前記上部物質層に至るまでの濃度勾配を持って、前記上部物質層に隣接する部分で前記上部物質層を構成する元素の濃度が相対的に大きいことを特徴とする薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

【請求項9】 前記下部物質層は、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、セリウム、チ

10

タニウム、イットリウム、タンタル及びニオビウムのうち何れか一種の酸化物または窒化物よりなることを特徴とする請求項8に記載の薄膜のための多重膜を製造する方法。

【請求項10】 前記上部物質層は、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、セリウム、チタニウム、イットリウム、タンタル及びニオビウムのうち何れか一種の酸化物または窒化物よりなることを特徴とする請求項8に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

20

【請求項11】 前記組成転移層を形成する段階は、前記上部物質層をなす元素を含む上部物質ソースを前記下部物質層上に与えて前記下部物質層上に吸着させる段階と、

前記残留する上部物質ソースを排出する第1バージ段階と、

前記下部物質層をなす元素を含む下部物質ソースを前記下部物質層上に与えて前記下部物質層上に吸着させるか、あるいは前記吸着された上部物質ソースと反応させ

20

る段階と、前記残留する下部物質ソース及び反応副産物を排出する第2バージ段階と、

前記吸着された前記上部物質ソースまたは前記反応された上部物質ソース、及び吸着された下部物質ソースに反応剤を与えて前記組成転移層をなす生成物を蒸着する段階と、

30

前記反応剤との反応によって発生する反応副産物を排出する第3バージ段階とを含んでなる反応サイクルを含むことを特徴とする請求項8に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

30

【請求項12】 前記組成転移層を形成する段階は、前記反応サイクルを多回繰り返して行い、繰り返される各反応サイクルをそれぞれ順次変化する条件で行って、各反応サイクルによって生成する生成物の組成を各反応サイクル別に順次異ならしめて前記組成転移層に濃度勾配を持たせることを特徴とする請求項1に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

40

【請求項13】 前記組成転移層を形成する段階は、前記上部物質層をなす元素を含む上部物質ソースを与える段階と、

前記上部物質ソースを与える段階前または後にバージ段階をさらに行い、前記下部物質層をなす元素を含む下部物質ソースを与える段階と、

前記下部物質ソースを与える段階後または前記上部物質ソースを与える段階後にバージ段階をさらに行い、前記下部物質ソース及び前記上部物質ソースと反応する反応剤を与える段階とを含んでなる反応サイクルを含むことを特徴とする請求項8に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

50

【請求項14】 前記組成転移層を形成する段階は、

前記反応サイクルを多数回繰り返し行うが、それぞれの繰り返される反応サイクルをそれぞれ順次変化する他の条件で行って、それぞれの反応サイクルによって生成する生成物の組成をそれぞれの反応サイクル別に順次異なるとして前記組成転移層に濃度勾配を持たせることを特徴とする請求項13に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

【請求項15】 前記下部物質層は酸化アルミニウム層であり、

前記上部物質層は酸化チタニウム層であることを特徴とする請求項8に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

【請求項16】 前記組成転移層を形成する段階は、チタニウムソースを前記酸化アルミニウム層上に与えて吸着させる段階と、

前記残留するチタニウムソースを排出する第1バージ段階と、

アルミニウムソースを前記酸化アルミニウム層上に与えて前記チタニウムソースと反応させるか、あるいは前記酸化アルミニウム層上に吸着させる段階と、

前記残留するアルミニウムソース及び反応副産物を排出する第2バージ段階と、

前記吸着された前記チタニウムソースまたは反応されたチタニウムソース、及び吸着されたアルミニウムソースに酸化反応のための反応剤を与えて酸化チタニウム相及び酸化アルミニウム相の両方を含む組成転移層を蒸着する段階と、

前記反応剤との反応によって発生する反応副産物を排出する第3バージ段階とを含んでなる反応サイクルを含むことを特徴とする請求項15に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

【請求項17】 前記組成転移層を形成する段階は、前記反応サイクルを多数回繰り返し行い、繰り返される各反応サイクルをそれぞれ異なる条件で行って、各反応サイクルによって生成する前記酸化アルミニウム相及び前記酸化チタニウム相の組成比を各反応サイクル別に異ならしめて前記組成転移層に濃度勾配を持たせることを特徴とする請求項16に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

【請求項18】 前記下部物質層、前記組成転移層及び前記上部物質層を順次形成する段階が多数回繰り返されることを特徴とする請求項8に記載の薄膜構造のための多重膜を製造する方法。

【請求項19】 半導体基板上に形成された下部電極と、

前記下部電極上に形成されて誘電体として用いられ、相異なる物質元素を含んでなる下部物質層及び上部物質層と、前記下部物質層及び前記上部物質層の界面に前記上部物質層をなす元素及び前記下部物質層をなす元素と共に含有して導入されて前記下部物質層上から前記上部物

質層に至るまでの濃度勾配を持って、前記上部物質層に隣接する部分で前記上部物質層を構成する元素の濃度が相対的に大きい組成転移層とを含む多重膜と、前記多重膜上に形成された上部電極とを含むことを特徴とする半導体素子のキャパシタ。

【請求項20】 前記下部物質層は、アルミニウム、シリコン、ジルコニアム、セリウム、チタニウム、イットリウム、タンタル及びニオビウムのうちいずれか一種の酸化物または窒化物よりなることを特徴とする請求項19に記載の半導体素子のキャパシタ。

【請求項21】 前記上部物質層は、アルミニウム、シリコン、ジルコニアム、セリウム、チタニウム、イットリウム、タンタル及びニオビウムのうちいずれか一種の酸化物または窒化物よりなることを特徴とする請求項19に記載の半導体素子のキャパシタ。

【請求項22】 前記下部物質層は酸化アルミニウム層であり、前記上部物質層は酸化チタニウム層であり、前記組成転移層は酸化チタニウム相及び酸化アルミニウム相が混合された固溶体よりなることを特徴とする請求項19に記載の半導体素子のキャパシタ。

【請求項23】 前記組成転移層は、前記酸化アルミニウム層上から前記酸化チタニウム層に至るまでの濃度勾配を持って、前記酸化チタニウム層に隣接する部分において前記酸化チタニウム相が相対的に大きい濃度で存在することを特徴とする請求項22に記載の半導体素子のキャパシタ。

【請求項24】 前記多重膜は、前記下部物質層、前記組成転移層及び前記上部物質層の順次積層された構造が多数回繰り返されてなることを特徴とする請求項19に記載の半導体素子のキャパシタ。

【請求項25】 半導体基板上に下部電極を形成する段階と、

前記下部電極上に相異なる物質元素を含んでなる下部物質層及び上部物質層と、前記下部物質層及び前記上部物質層の界面に前記上部物質層をなす元素及び前記下部物質層をなす元素を共に含有して導入されて前記下部物質層上から前記上部物質層に至るまで濃度勾配を持って、前記上部物質層に隣接する部分で前記上部物質層を構成する元素の濃度が相対的に大きい組成転移層とを含む多重膜を誘電体として形成する段階と、

前記多重膜上に上部電極を形成する段階とを含む半導体素子のキャパシタ製造方法。

【請求項26】 前記下部物質層は酸化アルミニウム層であり、前記上部物質層は酸化チタニウム層であることを特徴とする請求項25に記載の半導体素子のキャパシタ製造方法。

【請求項27】 前記多重膜を形成する段階において、前記組成転移層は、チタニウムソースを前記酸化アルミニウム層上に与えて

吸着させる段階と、

前記残留するチタニウムソースを排出する第1バージ段階と、

アルミニウムソースを前記酸化アルミニウム層上に与えて前記チタニウムソースと反応させるか、あるいは前記酸化アルミニウム層上に吸着させる段階と、

前記残留するアルミニウムソース及び反応副産物を排出する第2バージ段階と、

前記吸着された前記チタニウムソースまたは反応されたチタニウムソース、及び吸着されたアルミニウムソースに酸化反応のための反応剤を与えて酸化チタニウム相及び酸化アルミニウム相の両方を含む組成転移層を蒸着する段階と、

前記反応剤との反応によって発生する反応副産物を排出する第3バージ段階とを含んでなる反応サイクルによって形成されることを特徴とする請求項25に記載の半導体素子のキャバシタ構造製造方法。

【請求項28】 前記組成転移層は、

前記反応サイクルを多数回繰り返して行い、繰り返される各反応サイクルをそれぞれ異なる条件で行って、

それぞれの反応サイクルによって生成する前記酸化アルミニウム相及び前記酸化チタニウム相の組成比をそれぞれの反応サイクル別に異ならしめて前記組成転移層に濃度勾配を持たせることによって形成されることを特徴とする請求項27に記載の半導体素子のキャバシタ製造方法。

【請求項29】 前記多重膜を形成する段階は、

前記下部物質層、前記組成転移層及び前記上部物質層を順次形成する段階を多数回繰り返すことを特徴とする請求項25に記載の半導体素子のキャバシタ製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子に関し、特に、薄膜構造のための界面特性が改善された多重膜、このような多重膜を誘電体として用いるキャバシタ、及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子では、要求される素子特性を得るために多重膜を用いる場合がある。特に、キャバシタの静電容量を増やすために、相異なる物質層を多数回積層してなる多重膜を誘電膜として利用できる。例えば、誘電膜としてONO (Oxide/Nitride/Oxide) 膜またはNO (Nitride/Oxide) 膜などの多重膜を利用できる。さらに、半導体素子の高集積化に伴うキャバシタの容量増大の要求に応えるために、新しい誘電物質を複合的に積層して用いる方法が提案されている。

【0003】しかし、多重膜をなす異種物質層は相異なる相互作用パラメータをもつため、異種物質層間の異種接合界面特性が劣ってしまう。このため、ある物質層上

に相互作用パラメータの異なる異種物質層が蒸着されるとき、異種物質層が一様に蒸着できなくなる場合がある。例えば、異種物質層は、図1及び図2に示したように、島状の成長形態で蒸着することができる。図1及び図2は、島状の成長形態の蒸着メカニズムを概略的に示すものである。

【0004】図1を参照すれば、下部物質層10上に相互作用パラメータの異なる上部物質層20が蒸着されるとき、異種接合界面特性により上部物質層20は孤立した島状形態で核生成され、この核を中心として成長することになる。なぜなら、蒸着メカニズムは、上部物質層及び下部物質層を構成する物質の相互作用パラメータが異なる場合、表面エネルギーを減少するために下部物質層10における一定の核生成位置において上部物質層20を核生成させ成長させることを、均一な蒸着より優先するからである。

【0005】このような蒸着メカニズムは、下部物質層10として酸化アルミニウム (Al_2O_3) 層を用い、上部物質層20として酸化チタニウム (TiO_2) 層を用いる場合にも適用できる。

【0006】図2を参照すれば、その蒸着中に、前記物質層20は、核から島状に成長して接し合い、かつ連続した形で成長する。このため、蒸着された上部物質層20は極めて粗い表面トポロジーを持つことになる。したがって、上部物質層20がより薄く蒸着されると、このようなトポロジーの粗さは一層大きくなる。すなわち、上部物質層20の厚さ偏差は極めて不均一なため、上部物質層20の膜質特性もまた極めて不均一になる。

【0007】このように多重膜をなすいずれか一つの物質層20の膜質特性が不均一になれば、各種の不具合が生じてくる。例えば、前述したように、何れか一つの物質層の厚さ偏差が大きくなれば、多重膜の厚さが全体的に不均一になり得る。このことは、多重膜が誘電体として用いられる場合、全体の誘電率に影響を及ぼして多重膜の全体的な誘電率が不均一になる要因となる。このような誘電率の不均一は、結局キャバシタの特性を低下させる要因となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みて成されたものであり、その目的は、相異なる物質よりなる層間の界面特性を改善して全体的に均一な膜質特性を示す多重膜、および当該多重膜の製造方法を提供するところにある。

【0009】本発明の他の目的は、前述した多重膜を誘電体として用いるキャバシタ、および当該キャバシタの製造方法を提供するところにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するためには、本発明の一形態は、相異なる物質元素をそれぞれ含んでなる下部物質層及び上部物質層の界面に組成転移層

が導入される多重膜を提供する。組成転移層は、前記上部物質層をなす元素及び前記下部物質層をなす元素の両方を含み、前記下部物質層上から前記上部物質層に至るまでの濃度勾配を有する。すなわち、組成転移層は、前記上部物質層に隣接する部分において、前記上部物質層を構成する元素の濃度が相対的に大きい。前記下部物質層または上部物質層は、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、セリウム、チタニウム、リットリウム、タンタルまたはニオビウムの酸化物または窒化物よりなり得る。

【0011】また、前記多重膜は、前記下部物質層、前記組成転移層及び前記上部物質層が順次積層されて多数回繰り返されてなる。

【0012】前記目的を達成するために、本発明の他の形態は、下部物質層上に組成転移層を形成する。次に、前記組成転移層上に前記下部物質層に含まれる元素及び少なくとも一つの他の物質を含む上部物質層を形成する。

【0013】このとき、前記組成転移層は、前記下部物質層及び前記上部物質層の界面に前記上部物質層をなす元素及び前記下部物質層をなす元素の両方を含む。また、前記下部物質層上から前記上部物質層に至るまでの濃度勾配を持って、前記上部物質層に隣接する部分において前記上部物質層を構成する元素の濃度が相対的に大きい。

【0014】前記組成転移層は、前記上部物質層をなす元素を含む上部物質ソースを前記下部物質層上に与えて前記下部物質層上に吸着させ、残留する前記上部物質ソースを排出する第1バージを行い、前記下部物質層をなす元素を含む下部物質ソースを前記下部物質層上に与えて前記下部物質層上に吸着させるか、あるいは前記吸着された上部物質ソースと反応させ、残留する前記下部物質ソース及び反応副産物を排出する第2バージを行い、前記吸着された前記上部物質ソースまたは前記反応された上部物質ソース、及び吸着された下部物質ソースに反応剤を与えて前記組成転移層をなす生成物を蒸着し、前記反応剤との反応によって発生する反応副産物を排出する第3バージを行う反応サイクルを行って形成される。

【0015】このとき、繰り返される各反応サイクルをそれぞれ順次変化する条件で行って、各反応サイクルによって生成する生成物の組成を各反応サイクル別に順次異ならしめて前記組成転移層に濃度勾配を持たせる。

【0016】前記目的を達成するために、本発明の他の形態は、前述した多重膜を半導体素子のキャパシタの誘電体として用いる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面に基づき、本発明の望ましい実施形態について詳細に説明する。しかし、本発明の実施形態は各種の形態に変形でき、本発明の技術的思想の範囲は後述する実施形態によって限定さ

れるものではない。本発明の実施形態は当業界における通常の知識を有した者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。したがって、図中の要素の形状などはより明確な説明のために誇張されており、図中同一の符号で示された要素は同一の要素を意味する。また、ある層が他の層または半導体基板の“上”にあると記載される場合、前記ある層は前記他の層または半導体基板に直接的に接触して存在することもできれば、その間に第3の層が介在されることもできる。

10 【0018】本発明の実施形態は多層の相異なる物質層が順次積層された多重膜を形成するとき、相異なる物質層の界面に組成が変化する組成転移層を導入したものを作成する。このように導入される組成転移層は、他の種類の物質層の構成元素を共に含む。また、組成転移層は、下部物質層に隣接する部分には下部物質層を構成する構成元素を相対的にたくさん含み、上部物質層に隣接する部分には上部物質層を構成する構成元素を相対的にたくさん含むように、膜質内に組成勾配を持つ。

【0019】このように組成転移層が下部物質層上に存在するので、蒸着される上部物質層の下部膜質依存性を抑制できる。上部物質層及び下部物質層を各々構成する元素は相異なる相互作用パラメータを持つため、上部物質層は蒸着される時に下部膜質依存性を示す。しかし、組成転移層は、上部物質層及び下部物質層間の相互作用パラメータの差を緩和させて、上部物質層の下部膜質依存性を抑制して均一な蒸着がなされるように誘導できる。

【0020】より詳細に説明すれば、上部物質層及び下部物質層を構成する物質のそれぞれは、相異なる相互作用パラメータを持つため、蒸着される上部物質層及び下部物質層の界面には異種接合界面が形成される。したがって、上部物質層の蒸着メカニズムはこのような異種接合界面による表面エネルギーを減少させるように行われる。すなわち、上部物質層は下部物質層の表面に均一に蒸着されず、一定の核生成位置で異種核生成をなし、当該位置において優先的に成長する。

【0021】しかし、下部物質層上に、前述した組成転移層を導入すれば、前述したような異種接合界面の生成を緩和できる。このことは、下部物質層と接する部分では下部物質層を構成する構成元素による組成が優越し、かつ、上部物質層と接する組成転移層の表面近傍では上部物質層を構成する構成元素による組成が優越するよう組成転移層が形成されるからである。

【0022】これにより、上部物質層は上部物質層をなす物質の相互作用パラメータと類似した相互作用パラメータを実質的に持つ組成転移層の表面上に蒸着される。したがって、上部物質層は、異種接合界面上の島状成長メカニズムよりは同種界面上で成長する均一な蒸着メカニズム従って組成転移層上に蒸着されるようになる。したがって、界面をよりシャープに形成できる。

【0023】また、本発明の実施形態では、前述したような多重膜を半導体素子のキャバシタの誘電体として用いる方法を提示する。このとき、多重膜は均一なサブ膜よりもなるので、均一な誘電率を提供できる。

【0024】以下、本発明の実施形態を酸化アルミニウム層及び酸化チタニウム層を含む多重膜を例に取って具体的に説明する。図3を参照すれば、多重膜100は、相異なる物質よりなる下部物質層110及び上部物質層150を含む。例えば、下部物質層110は酸化アルミニウム膜であり、上部物質層150は酸化チタニウム膜である。このとき、前記した下部物質層110及び上部物質層150の各々は数Å～数十Åの厚さで形成できる。好ましくは、それぞれ約2Å～5Åの厚さで形成する。

【0025】上部物質層150が下部物質層110の表面に接触するように蒸着される場合、すなわち、酸化チタニウムが酸化アルミニウム層の表面に接触するように蒸着される場合、蒸着される酸化チタニウムは、図1及び図2を参照して説明したように、島状成長メカニズムに優先的に従うと知られている。このことは、上部物質層150及び下部物質層110がそれぞれ酸化アルミニウム膜及び酸化チタニウム膜であって、差の大きい相互作用パラメータを持つからである。

【0026】もし、上部物質層150として用いられる酸化チタニウム層が酸化アルミニウムの下部物質層110に直接に接觸して蒸着されれば、蒸着される膜質の均一性が低下されて膜質内に短所を持つことになる。特に、酸化チタニウムは導電性をもつため、酸化アルミニウム層などの絶縁特性を持つ膜質と結合するよりも、同じ酸化チタニウム上に蒸着されて結合しやすい。したがって、酸化チタニウム層は極めて不均一な膜質特性を示すことになり、ひいては、酸化アルミニウム層の表面を完全に覆えない場合もある。

【0027】酸化アルミニウム層及び酸化チタニウム層を含む多重膜100を半導体素子のキャバシタの誘電体として用いる場合、前記した酸化アルミニウム層及び酸化チタニウム層はそれぞれ約2Å～5Åに極めて薄く形成されることが、静電容量の増大に有効である。しかし、酸化チタニウム層が前述したように島状成長メカニズムに優先的に従って蒸着されて不均一な膜質特性をもつと、キャバシタの静電容量の増大に極めて悪影響を及ぼす。

【0028】これを防止するために、異種物質による上部物質層150及び下部物質層110間の界面特性を緩和する手段として、上部物質層150及び下部物質層110間の界面に組成転移層130を導入する。組成転移層130は異種物質による上部物質層150及び下部物質層110間の表面相互作用パラメータの差を減少させる役目をする。すなわち、界面活性の役目をして表面エネルギーまたは界面エネルギーを減少させる役目を

10

する。

【0029】このために、組成転移層130は、図4に示すように、下部物質層110及び上部物質層150をそれぞれなす構成元素を共に含んで、このような構成元素の濃度は組成転移層130の厚さに応じて変化する。すなわち、組成転移層130の厚さに応じて濃度勾配が形成されるのである。

10

【0030】図4を参照すれば、例えば、酸化アルミニウムの下部物質層110及び酸化チタニウムの上部物質層150の界面に形成される組成転移層130は、下部物質層110の膜質内で酸化アルミニウムの濃度は実質的に100%になり、上部物質層150の膜質内で酸化チタニウムの濃度は実質的に100%になる。これにより、組成転移層130は、下部物質層110から上部物質層150である酸化チタニウム層に至るまで、酸化アルミニウムの濃度が順次減少するような濃度勾配を持つ。これに対し、組成転移層130は、酸化アルミニウム層の下部物質層110で接觸する部位から上部物質層150に至るまで酸化チタニウムの濃度が増加する濃度勾配を持つ。これにより、酸化チタニウム層である上部物質層150に接する組成転移層130の表面部位は、ほぼ酸化チタニウムにより組成されることになる。

20

【0031】したがって、組成転移層130の表面は実質的に酸化チタニウムをたくさん含むので、蒸着される酸化チタニウムは表面上に分布されたチタニウム相と優先的に結合することになる。したがって、全体的に均一な酸化チタニウム層の上部物質層150が形成できる。すなわち、酸化チタニウム層は島状成長メカニズムよりは均一な成長メカニズムに優先的に依存して成長できる。

30

【0032】このような組成転移層130は実質的に単純な固溶体の形態を有する。例えば、酸化アルミニウム及び酸化チタニウムは約1010°Cの温度及び $2.49 \times 10^{-11} \text{ Pa}$ ($1.87 \times 10^{-13} \text{ Torr}$)以下の圧力条件で相互固溶できると知られている。したがって、酸化アルミニウム及び酸化チタニウムが固溶されて共に含む組成転移層130は、蒸着工程の温度及び圧力を調節することにより形成できる。

40

【0033】このような組成転移層130の形成を原子層蒸着(ALD: Atomic Layer Deposition)方法に基づいて説明する。しかし、組成転移層130の形成は前述したALD方法の他にも、前記したような固溶相を得る方法なら、いかなる方法であっても良い。

50

【0034】図5を参照すれば、まず、下部物質層(図3の110)が形成された半導体基板(図示せず)を導入する。例えば、ALD方法を用いて薄く蒸着された酸化アルミニウム層を下部物質層110として用いる。このとき、酸化アルミニウム層は約数Å～数十Åの厚さで形成できるので、約2Å～5Åの厚さで形成する。

11

【0035】次に、酸化アルミニウム層の下部物質層110上に後続する上部物質層150をなす酸化チタニウムを形成するのに用いられるチタニウムソースを供給する(図5の501)。このとき、半導体基板はALD工程のために約250°C~450°Cの温度に保つことができるが、好ましくは、約350°Cの温度に保つ。

【0036】前記したチタニウムソースとしては、四塩化チタニウム($TiCl_4$)などのチタニウムハロゲン化合物ガスを利用できる。このとき、四塩化チタニウムの供給量は要求される工程変数を考慮して変化できる。しかし、本発明の実施形態では四塩化チタニウムを半導体基板上に約0.4秒間供給する場合を例に取って説明する。供給された四塩化チタニウムは下部物質層110の酸化アルミニウム層上に吸着される。このような吸着は主として化学的吸着作用によって発生する。

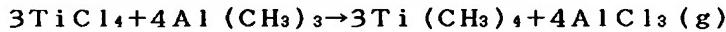
【0037】次に、第1バージを約1秒間行う(502)。バージガスとしては窒素ガス(N_2)を利用して、窒素ガスは約400scmの流量で供給できる。このようなバージ段階によって、吸着されずに残留する四塩化チタニウムを排出できる。すなわち、バージと共にポンピングを行うこともできる。また、物理的に吸着された四塩化チタニウムを排出することもできる。

* 【0038】次に、前記したように四塩化チタニウムが吸着された下部物質層110の酸化アルミニウム層の表面にアルミニウムソースを約0.2秒間供給する(503)。例えば、トリメチルアルミニウム(TMA; $Al(CH_3)_3$)またはトリエチルアルミニウム(TEA; $Al(C_2H_5)_3$)などのアルミニウムを含む前駆体として用いられるアルミニウムソースを供給する。このように供給されるアルミニウムソースは本発明の実施形態では約0.2秒間供給される場合を提示したが、ALD工程の変数を考慮して変化できる。

10

【0039】供給されるアルミニウムソースは下部物質層110の酸化アルミニウム層の表面に吸着するか、あるいは吸着された四塩化チタニウムと次のように反応する。アルミニウムソースとしてTMAを用いた場合を例に取ると、一部のTMAは四塩化チタニウムが吸着されない下部物質層110の酸化アルミニウム層の表面に吸着される。主として化学的な吸着作用によるTMAが以降に下部物質層110の表面に残留することになる。そして、一部のTMAは酸化アルミニウム層に吸着されている四塩化チタニウムと次の反応式1に従って反応することになる。

20 【0040】



…反応式1

上記反応式1による反応によって、吸着されていた四塩化チタニウムは吸着された状態で四メチルチタニウム($Ti(CH_3)_4$)に変わり、TMAは三塩化アルミニウム($AlCl_3$)に変わる。生成された三塩化アルミニウムは気相状態に残留する。したがって、酸化アルミニウム層の下部物質層110の表面には四メチルチタニウム及びTMAが分布されて吸着された状態を示すことになる。

【0041】次に、第2バージを行い(504)、気相状態に残留する三塩化アルミニウムまたは吸着されずに残留したり物理的に吸着しているTMAなどを排出す

※る。このとき、第2バージ段階504は第1バージ段階501のように行われるが、必要ならばバージ時間を異にしても良い。例えば、本発明の実施形態では、第2バージ段階504のバージ持続時間を約2秒間とする。

【0042】次に、酸化剤を反応剤として供給する(505)。例えば、水蒸気(H_2O)などを約0.2秒間供給する。水蒸気などは下部物質層110上に吸着されているTMA及び四メチルチタニウムと次の反応式2に示すように反応する。

【0043】

→ $TiO_2(s) + Al_2O_3(s) + 10CH_4$ …反応式2

すなわち、吸着された状態のTMA及び四メチルチタニウムは水蒸気と反応してそれぞれ酸化物の形に変わる。例えば、二酸化チタニウム(TiO_2)及び三酸化アルミニウム(Al_2O_3)などの酸化チタニウム相及び酸化アルミニウム相に各々置換される。このような酸化チタニウム相及び酸化アルミニウム相は、下部物質層110の表面に蒸着された状態を保つことになる。

【0044】このとき、反応副産物としてメタンガス(CH_4)が発生する。これを排出するために、第3バージを約3秒間行う(506)。こうして組成転移層130を形成するALD工程の一つの反応サイクルが完了する。このような反応サイクルによって蒸着される酸化アルミニウム相及び酸化チタニウム相の両方を含む固溶★50

★層は約0.5Å~3Åの厚さをもつことができる。

【0045】そして、このような反応サイクルを多回繰り返すことにより組成転移層130の厚さを所望の厚さまで成長させることができる。また、それぞれの反応サイクルにおいて、バージ持続時間、チタニウムソースを与える段階(501)またはアルミニウムソースを与える段階(503)での持続時間、すなわち、バルシング時間を変えることで、組成転移層130に濃度勾配を与えつつ所望の厚さまで成長させることができる。

【0046】図6を参照すれば、前記したような反応サイクルを行うことにより、下部物質層110上に第1サブ組成転移層131を形成できる。次に、前述した反応サイクルを工程条件を異ならしめて行うことにより、第

13

2サブ組成転移層132を第1サブ組成転移層131上に形成できる。例えば、四塩化チタニウムを与える段階(501)の持続時間を変えて供給される四塩化チタニウムの量を変化させたり、あるいはTMAを与える段階(503)の持続時間を変えて供給されるTMAの量を変えて第2サブ組成転移層132の組成比を第1サブ組成転移層131の組成比と異ならしめることができ。【0047】より詳細に説明すれば、第1サブ組成転移層131を前記図5のタイミング図の反応サイクルを従って形成した後に、第2サブ組成転移層132を形成する反応サイクルでは四塩化チタニウムを与える段階(501)の持続時間を増やす。そして、TMAを与える段階(503)の持続時間を短縮させる。また、第1ページ段階(502)または第2ページ段階(504)の持続時間を調節する。

【0048】こうすることによって、与えられる四塩化チタニウムの量が相対的に増えるので、結局、形成される第2サブ組成転移層132での酸化チタニウム相の量またはチタニウムの量を相対的に増加できる。結果として、第2サブ組成転移層132は、前記した第1サブ組成転移層131に比べて、酸化アルミニウムに対する酸化チタニウムの割合が大きい組成をもつことになる。

【0049】このように図5を参照して説明した反応サイクルを、前述したように関連した反応変数を制御しながら繰り返すことにより、酸化アルミニウムに対する酸化チタニウムの割合が順次大きくなるように第3サブ組成転移層133、第4サブ組成転移層134、第5サブ組成転移層135または第6サブ組成転移層136を順次形成することができる。したがって、組成転移層130が図4に示されたような濃度勾配を持つように誘導できる。一方、サブ組成転移層を形成するために反応サイクルの繰り返し回数を制御することにより、組成転移層130の全体的な厚さを制御できる。

【0050】なお、図5では、チタニウムソースを与える段階(501)がアルミニウムソースを与える段階(503)前に行われる場合を示しているが、アルミニウムソースを与える段階がチタニウムソースを与える段階前に行われても良い。または、チタニウムソースを与える段階(501)後であって、アルミニウムソースを与える段階(503)前に、酸化剤などの反応剤を与える段階(505)が行われても良い。この場合には、酸化チタニウム相が蒸着された下部物質層110(酸化アルミニウム層)上に、後続するアルミニウムソースを与える段階で供給されるアルミニウムソースが吸着されることになる。したがって、アルミニウムソースを供給する段階後に酸化剤を供給する段階がさらに追加されて酸化アルミニウム相を蒸着することになるので、結果としては、酸化アルミニウム相及び酸化チタニウム相の両方をもつサブ組成転移層が形成できる。

【0051】そして、以上のように組成転移層130を

10

14

形成した後、その上に、図3を参照して説明したように、上部物質層150を形成できる。例えば、酸化チタニウム層の上部物質層150をALD方法により形成できる。

【0052】このとき、上部物質層150に接する組成転移層130の部分、例えば、図6の第6サブ組成転移層136は、その下部のサブ組成転移層に比べて酸化チタニウムの含量が極めて高い。したがって、蒸着される上部物質層150の酸化チタニウム層は実質的に酸化チタニウム上に蒸着されることと同じような蒸着効果を得ることができる。したがって、島状成長メカニズムより均一な成長メカニズムに従って成長させることができ。これにより、上部物質層150はより均一な膜質に成長できる。

【0053】また、このような多重膜100がキャパシタの誘電体として用いられる場合、前記したような下部物質層110、組成転移層130及び上部物質層150の構造が繰り返されるように多重膜100を構成できる。

20 【0054】図7を参照すれば、下部物質層110、組成転移層130及び上部物質層150を順次形成した後、これらの段階をさらに繰り返すことができる。例えば、酸化アルミニウム層として下部物質層110を形成し、組成転移層130を導入した後、上部物質層150として酸化チタニウム層を形成し、酸化チタニウム層の上部物質層150上に酸化アルミニウム層の他の下部物質層110'を形成できる。

【0055】この場合、前記酸化チタニウム層の上部物質層150と酸化アルミニウム層の他の下部物質層110'との間にも他の組成転移層が導入できるが、一般的に酸化チタニウム層上で酸化アルミニウム層は均一に成長できると知られている。したがって、前記した酸化チタニウム層の上部物質層150と酸化アルミニウム層の他の下部物質層110'との間には組成転移層の導入が省略できる。

40 【0056】このように形成された酸化アルミニウム層の他の下部物質層110'上に他の組成転移層130'を導入し、その上にさらに酸化チタニウム層の他の上部物質層150'を導入できる。もちろん、他の上部物質層150'上にさらに他の下部物質層110"などを導入しても良い。このように、下部物質層110、組成転移層130及び上部物質層150を順次形成する段階を繰り返し行うことにより、より厚い多重膜110を形成できる。

【0057】一般的に、キャパシタの誘電体として前記多重膜100を用いる場合、多重膜100の全体の厚さは約20Å～100Åに形成できる。好ましくは、約60Åの厚さで形成する。この場合、前記した酸化アルミニウム層の下部物質層110または酸化チタニウム層の上部物質層150は各々約数Å、例えば、約2Å～5Å

50

に形成し、組成転移層130は約2Å～5Åの厚さで形成する。なお、組成転移層130をなすサブ組成転移層は約0.5Å～2Åの厚さで形成できる。

【0058】多重膜100は、前述したように、下部物質層110、組成転移層130及び上部物質層150を順次形成した後、これらの段階を繰り返して所望の厚さに成長できる。したがって、下部物質層110、組成転移層130及び上部物質層150のそれぞれの厚さはその物質固有の特性を保てる最小限の厚さで形成されることが好ましい。なぜなら、多重膜100が誘電体として用いられる場合、前記した下部物質層110、組成転移層130及び上部物質層150のそれぞれの厚さが最小化するとき、最大の誘電率を示すからである。

【0059】本発明の実施形態による半導体素子のキャバシタは、本発明の実施形態による多重膜100がキャバシタの誘電体として利用できることを示す。しかし、本発明の実施形態による多重膜100は、キャバシタの誘電体としてのみ用いられるものではない。

【0060】図8を参照すれば、半導体基板810及び絶縁膜820とが絶縁され、半導体基板810の活性領域に導電性プラグ830により電気的に接続される下部電極840が形成される。下部電極840はキャバシタの誘電体の有効面積を増やすために、図示されたように、円筒形構造のような3次元的な形状を持つことが好ましい。

【0061】下部電極840上に、前述したような多重膜100を誘電体として導入する。このような多重膜100は、図3または図7に示されたように、二つの膜質の間に組成転移層（図3または図7の130）が導入されるので、均一な膜質特性を示すことができる。

【0062】また、多重膜100をなす下部物質層110に酸化アルミニウム層を導入し、かつ、上部物質層150として酸化チタニウム層を導入する場合、多重膜100全体は、増加した有効誘電定数を有することができる。すなわち、酸化アルミニウム層は誘電物質であり、酸化チタニウムは導電物質であるから、多重膜100は、酸化アルミニウム層または酸化チタニウム層のそれぞれの固有の誘電率よりも高い誘電率を具現できる。酸化アルミニウム層または酸化チタニウム層のそれぞれの固有の誘電率よりも約3倍高い誘電率を多重膜100は具現できる。

【0063】その一方、このような多重膜100は、前述したように、ALD方法により蒸着できる。したがって、ALD方法の特性に起因する高い段差塗布性を多重膜100は示すことができる。したがって、下部電極840が高い段差をもつ3次元構造となるとしても、下部電極840の表面に沿って均一に多重膜100を蒸着できる。

【0064】このような多重膜100上に上部電極850が導入されて半導体素子のキャバシタが完成される。

【0065】前述したように、本発明の実施形態を酸化アルミニウム層及び酸化チタニウム層を各々多重膜に含まれる下部物質層及び上部物質層の例として説明した。しかし、本発明の実施形態で説明された相異なる物質層の間に前記両物質を含む組成転移層は、相異なる物質よりなる下部物質層及び上部物質層の間に導入できる。例えば、下部物質層及び上部物質層は、それぞれアルミニウム（Al）、シリコン（Si）、ジルコニア（Zr）、セリウム（Ce）、チタニウム、イットリウム（Y）、タンタル（Ta）またはニオビウム（Nb）などの酸化物または窒化物よりなり得る。このとき、前記下部物質層及び上部物質層の各々は相異なる化合物となり、その界面に導入される組成転移層は前記化合物をいずれも含むように形成される。

【0066】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、相異なる作用パラメータをもつ下部物質層及び上部物質層の界面に組成転移層を導入することにより、上部物質層が均一な膜質特性を示すように誘導できる。したがって、前記下部物質層、組成転移層及び上部物質層が多数回繰り返し積層された多重膜をキャバシタの誘電体として用いることにより、キャバシタの静電容量を増やすことができる。

【0067】以上、本発明を具体的な実施形態を通じて詳細に説明したが、本発明はこれに限定されることなく、本発明の技術的な思想内において当分野の通常の知識を有する者によってその変形や改良が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 島状成長メカニズムを説明するための概略断面図である。

【図2】 島状成長メカニズムを説明するための概略断面図である。

【図3】 本発明の実施形態による多重膜を説明するための断面図である。

【図4】 図3の多重膜内の組成変化を説明するための濃度プロファイルである。

【図5】 本発明の実施形態による組成転移層を形成する方法を説明するための概略タイミング図である。

【図6】 図5に示した反応サイクルを繰り返し行って形成される組成転移層を説明するための概略断面図である。

【図7】 本発明の実施形態による下部物質層、組成転移層及び上部物質層の構造が繰り返される多重膜を説明するための概略断面図である。

【図8】 本発明の実施形態による半導体素子のキャバシタを説明するための断面図である。

【符号の説明】

100…多重膜、

110（110' 110''）…下部物質層、

130（130'）…組成転移層、

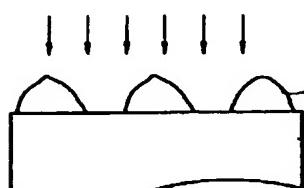
17

131～136…サブ組成転移層、
 150(150')…上部物質層、
 810…半導体基盤、
 820…絶縁膜。

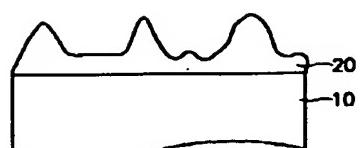
18

830…導電性プラグ、
 840…下部電極、
 850…上部電極。

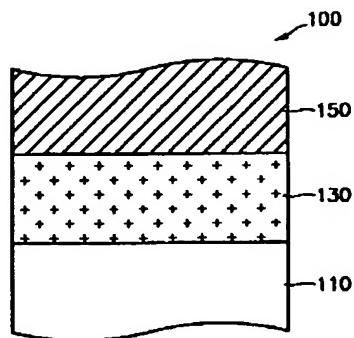
【図1】



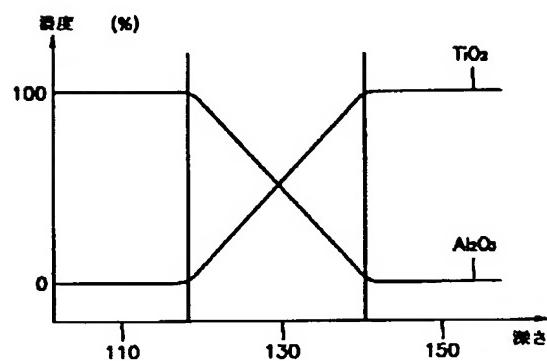
【図2】



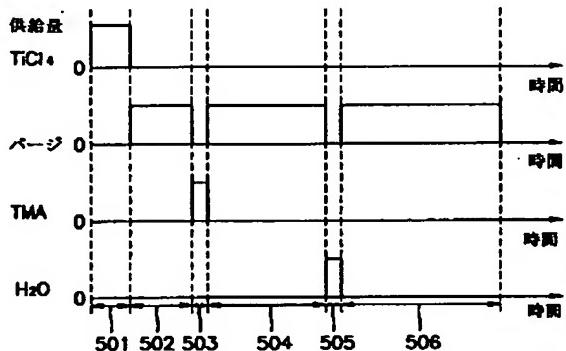
【図3】



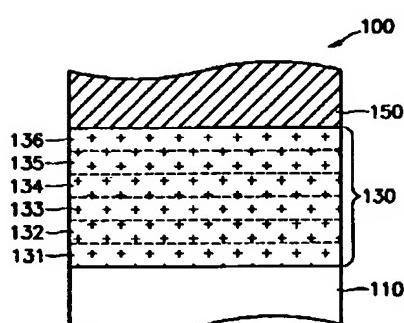
【図4】



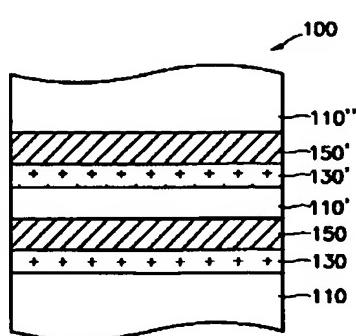
【図5】



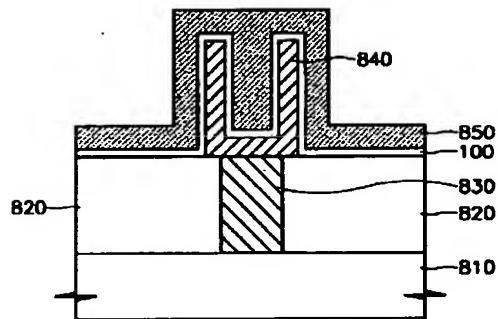
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
H 01 L 21/8242

識別記号

F I

テーマコード(参考)

(72)発明者 朴 興 秀
大韓民国ソウル特別市松坡区芳▲てい▼洞
オリンピックアパート319棟1601号

(72)発明者 李 相 ▲忍▼
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘2洞 韓
国1次アパート104棟706号

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

[Generate Collection](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Nov 6, 2003

DERWENT-ACC-NO: 2002-245001

DERWENT-WEEK: 200374

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multilayered dielectric film for capacitor of semiconductor device, has lower and upper material layers containing different elements, and composition transfer layer having large concentration of element in upper layer

INVENTOR: KIM, Y G ; LEE, S I ; LIM, J S ; PARK, H S ; KIM, Y ; LEE, S ; LIM, J ; PARK, H

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD	SMSU

PRIORITY-DATA: 1999KR-0045316 (October 19, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> US 20030207529 A1	November 6, 2003		000	H01L021/8242
<input type="checkbox"/> JP 2001160557 A	June 12, 2001		011	H01L021/316
<input type="checkbox"/> KR 2001037663 A	May 15, 2001		000	H01L027/108
<input type="checkbox"/> KR 363084 B	November 30, 2002		000	H01L027/108
<input type="checkbox"/> US 6570253 B1	May 27, 2003		000	H01G009/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
US20030207529A1	October 12, 2000	2000US-0686623	Div ex
US20030207529A1	April 10, 2003	2003US-0410341	
US20030207529A1		US 6570253	Div ex
JP2001160557A	October 19, 2000	2000JP-0320000	
KR2001037663A	October 19, 1999	1999KR-0045316	
KR 363084B	October 19, 1999	1999KR-0045316	
KR 363084B		KR2001037663	Previous Publ.
US 6570253B1	October 12, 2000	2000US-0686623	

INT-CL (IPC) : H01 G 3/075; H01 G 9/04; H01 L 21/31; H01 L 21/316; H01 L 21/318; H01 L 21/469;
H01 L 21/822; H01 L 21/8242; H01 L 27/04; H01 L 27/108; H01 L 31/119

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001160557A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The dielectric film (100) has lower portion material layer (110) and upper portion

Record Display Form

material layer (150) which includes different elements. The lower or upper portion material layer includes either oxide or nitride of any one element obtained from a group consisting aluminum, silicon, zirconium, cerium, titanium, yttrium, tantalum and niobium. Composition transfer layer (130) has large concentration of elements provided in layer (150), and adjoining the layer (150).

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for capacitor and manufacturing method of capacitor using multilayered dielectric film.

USE - For capacitor of semiconductor device.

ADVANTAGE - Multilayered dielectric film includes lower portion material layer, composition transfer layer and upper portion material layer hence multiple repeating laminates is performed as dielectric of capacitor and electrostatic capacitance of capacitor is increased and uniform film quality characteristic is obtained.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the sectional view of multilayered dielectric film.

Dielectric film 100

Lower and upper portion material layers 110,150

Composition transfer layer 130

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 3/8

TITLE-TERMS: MULTILAYER DIELECTRIC FILM CAPACITOR SEMICONDUCTOR DEVICE LOWER UPPER MATERIAL LAYER CONTAIN ELEMENT COMPOSITION TRANSFER LAYER CONCENTRATE ELEMENT UPPER LAYER

DERWENT-CLASS: U11

EPI-CODES: U11-C05D1; U11-C05G1B;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-189786

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)